

液体金属表面の理論

広島大学総合科学部 長谷川正之

§1. 序論

近年、金属結晶表面の物性に関する理論的研究はかなり進歩した。¹⁾ これに対して、液体金属表面の理解は著しく遅れている。それは、液体表面の統計力学そのものの困難さを反映していると同時に、液体金属の特徴である二成分性（伝導電子とイオン）が問題を一層複雑にしているためである。非金属性の普通の液体では、表面密度構造および分子間2体相関関数が与えられれば、表面張力を厳密に計算することができると。²⁾ しかし、このような単純な液体でも、表面密度構造および表面近傍における2体相関関数を計算できる満足な理論はまだない。したがって、液体金属表面の物性を定量的に理解することは絶望に近いと思われるかも知れない。ところが、表面張力の理論に関しては、最近かなりの進歩があり、普通の非金属の単純液体に対すると同程度の正確さで評価できるようになった。³⁾ これは、液体金属の表面張力に関する限り、普通の単純液体と同様に、表面密度構造および表面近傍における2体相関関数があまり重要でないことを示唆しているように思われる。

ここでは、単純金属液体表面における伝導電子およびイオンの密度構造を self-consistent に計算する簡単な理論を紹介する。⁴⁾ この理論には、表面張力の計算も含まれる。このような self-

consistentな計算は初めての試みであり、仕事関数等の他の物性を理解するためには不可欠である。

§2. 定式化の概要

ここでは、単純金属液体を考え、それは価電子とイオン（価電子数を Z とみる）から成る二成分系として扱うことにする。表面のような不均一性を有する体系を扱うには、密度汎関数理論を使うのが便利である。この理論によれば、液体金属の熱力学的ポテンシャル Ω は、断熱近似のもとでは、平衡の電子数密度 $n(r)$ およびイオン数密度 $\rho(r)$ の汎関数であることを示すことができる。 Ω は次のように書くのが便利である。

$$\Omega[\rho, n] = G[\rho, n] + \frac{e^2}{2} \int dr \int dr' \frac{[n(r) - Z\rho(r)][n(r') - Z\rho(r')]}{|r - r'|} - \mu_i \int dr \rho(r) - \mu_e \int dr n(r) \quad (1)$$

$G[\rho, n]$ は自由エネルギー汎関数（静電相互作用は除いてあり、それは右辺第2項で与えられる）、 μ_i および μ_e はそれぞれイオンおよび電子の化学ポテンシャルである。密度汎関数理論により、 $\Omega[\rho, n]$ は平衡の $\rho(r)$ および $n(r)$ に対して定常的である。すなわち、

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \rho(r)} = 0, \quad \frac{\delta \Omega}{\delta n(r)} = 0 \quad (2)$$

平衡の $\rho(r)$ および $n(r)$ は、原理的には、(2)式から求まる。

(1)式は、断熱近似を使ったことを除けば、全く一般的な表式であるが、 $G[\rho, n]$ の汎関数形がわからない限り、役に立たない。

そこで、電子とイオンの相互作用は弱、擬ポテンシャル $v_{ps}(r)$ で表われ、 G は v_{ps} の一次までで十分よく記述できるとある。この近似では（一次結合近似）、 G は次のように簡単化される。

$$G[\rho, n] = G_i[\rho] + G_e[n] + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \quad (3)$$

$G_i[\rho]$, $G_e[n]$ はそれぞれ一成分古典フouzマ (OCP) および電子ガスの自由エネルギー汎関数（静電相互作用は含まない）、 $W(r)$ は $v_{ps}(r)$ の非静電部分、おおよそ

$$W(r) = v_{ps}(r) + \frac{Ze^2}{r} \quad (4)$$

である。このような簡単化にもかかわらず、 $G_i[\rho]$ および $G_e[n]$ の汎関数形がわからない限り、(3) の表式は依然として役に立たない。そこで、 $G_i[\rho]$, $G_e[n]$ に対する実用的な表式を得るために、次のような密度勾配による展開を行う。

$$G_i[\rho] = \int d\mathbf{r} \left[g_i^{(0)}(\rho(\mathbf{r})) + g_i^{(2)}(\rho(\mathbf{r})) |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2 + \dots \right] \quad (5)$$

$$G_e[n] = \int d\mathbf{r} \left[g_e^{(0)}(n(\mathbf{r})) + g_e^{(2)}(n(\mathbf{r})) |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \dots \right]$$

これを使えば、表面張力 γ の表式は次のように与えられる。（表面を x - y 平面にとり、表面に垂直な方向に z 軸をとる）。

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[2g_i^{(2)}(\rho(z)) \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 + 2g_e^{(2)}(n(z)) \left(\frac{dn(z)}{dz} \right)^2 - \frac{1}{4\pi} \left(\frac{d\phi(z)}{dz} \right)^2 \right] + 2 \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} dz_2 W(z_1, z_2) \frac{d\rho(z_1)}{dz_1} \frac{dn(z_2)}{dz_2} \quad (6)$$

そこで、 $\phi(z)$ は静電ポテンシャル

$$\phi(z) = \int dx' \frac{e^2 [n(z') - z \rho(z')]}{|z - z'|} \quad (7)$$

であり、 $W(z_1, z_2)$ は次のように与えられる。

$$W(z_1, z_2) = -\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dx_{12} \int_{-\infty}^{\infty} dy_{12} [x_{12}^2 + y_{12}^2] W(|z_1 - z_2|) \quad (8)$$

(6) 式において、 $g_i^{(2)}(\rho(z)) = \text{一定}$ とし、他の項を落せば、それは普通の液体に対する van der Waals の γ の表式に帰着する。

$g_i^{(2)}(\rho)$, $g_e^{(2)}(n)$ の表式は、OCP および電子ガスの理論から求まることのできるから、問題は $\rho(z)$, $n(z)$ の計算にある。 $\rho(z)$, $n(z)$ を求めるためには、結合した非線型微積分方程式を解く必要があり、それは事実上困難である。したがって、(3) および (5) 式のよ様な単純化にもかかわらず、 $\rho(z)$, $n(z)$ および γ の計算は依然として不可能に近い。

そこで、 $\rho(z)$, $n(z)$ を直接計算することをおさうめて、変分法に頼ることになる。表面近傍における $\rho(z)$, $n(z)$ のもっともらしい形として、次のような関数形を仮定する。

$$\rho(z) = \begin{cases} \rho_2 [1 - \frac{1}{2} \exp(z/M)] & , z < 0 \\ \frac{1}{2} \rho_2 \exp(-z/M) & , z > 0 \end{cases} \quad (9)$$

$$n(z) = \begin{cases} n_2 [1 - \frac{1}{2} \exp(z/L)] & , z < 0 \\ \frac{1}{2} n_2 \exp(-z/L) & , z > 0 \end{cases}$$

ρ_2 , n_2 は液体相における平均の値であり、簡単のため、気体 ($z > 0$ の側) の密度は十分小さいとして零と扱った。 M と L は変

命ばうメータであり, (2) 式の変分原理は, 表面自由エネルギー f^{ex} の変分原理

$$\frac{\partial f^{ex}}{\partial M} = 0, \quad \frac{\partial f^{ex}}{\partial L} = 0 \quad (10)$$

に帰着するところが容易に示せる。要するに, M と L は f^{ex} が最小になるように決めればよい。 f^{ex} の表式は次のように与えられる。

$$f^{ex}(M, L) = \sigma_i(M) + \sigma_e(L) + \sigma_{es}(L, M) + \sigma_{ps}(M, L) \quad (11)$$

== 2",

$$\begin{aligned} \sigma_i(M) = & \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[g_i^{(0)}(\rho(z)) - g_i^{(0)}(\rho_s) \theta(-z) \right] \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} dz g_i^{(2)}(\rho(z)) \left[\frac{d\rho(z)}{dz} \right]^2 \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} \sigma_e(L) = & \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[g_e^{(0)}(m(z)) - g_e^{(0)}(m_s) \theta(-z) \right] \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} dz g_e^{(2)}(m(z)) \left[\frac{dm(z)}{dz} \right]^2 \end{aligned} \quad (11b)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{es}(M, L) = & \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[m(z) - z \rho(z) \right] \phi(z) \\ = & \frac{1}{2} \pi m_s^2 e^2 \left[L^3 + M^3 - \frac{4L^2 M^2}{L+M} \right] \end{aligned} \quad (11c)$$

$$\sigma_{ps}(M, L) = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left[\rho(z) m(z') - \rho_s m_s \theta(-z) \theta(-z') \right] \omega(|x-x'|) \quad (11d)$$

(9) 式により, Gibbs の分割面は電子およびイオンに対して共に $z=0$ にとつてあるから, 表面張力 γ は $f^{ex}(\tilde{M}, \tilde{L})$ で与えられる。 $z=0$, $\tilde{M}, \tilde{L}$ は (10) 式によって定まる値である。 $f^{ex}(M, L)$ は $g_i^{(0)}(\rho), g_i^{(2)}(\rho), g_e^{(0)}(m), g_e^{(2)}(m)$ および $\omega(r)$ が与えられると計算可

能である。

§3. アルカリ金属への応用

$f^{\text{ex}}(\tilde{M}, \tilde{L})$, あらゆる γ を計算するために, 次のような近似または結果を使う。

(i) 電子ガスの自由エネルギー密度 $g_e^{(0)}(m)$ は基底エネルギーで近似し, Nozières - Pines の表式を採用する。また, $g_e^{(2)}(m)$ に対しては Hartree 近似, $g_e^{(2)}(m) = 1/72m$, を使う。

(ii) $g_i^{(0)}(p)$ には, モンテカルロ法による高精度の計算結果がある。⁵⁾ その結果は次のように表わされる。

$$g_i^{(0)}(p) = 9k_B T \left[a\Gamma + 4(b\Gamma^{1/4} - c\Gamma^{-1/4}) + (d+3)\ln\Gamma - (a+4(b-c)-1.135) \right] \quad (12)$$

$$(a = -0.89752, b = 0.94544, c = 0.17954, d = -0.80049)$$

Γ はいわゆるクーロンズパラメータである。 $(\Gamma = Ze^2/R_s k_B T, (4\pi/3)R_s^3 = \rho^{-1})$ 。 $g_i^{(2)}(p)$ は, OCP の直接相関関数 $C(r; \rho)$ は次のように関係していることがわかる。あるいは,

$$g_i^{(2)}(p) = -\frac{1}{2} k_B T \alpha(p), \quad (13)$$

ここで, $\alpha(p)$ は $C(r; \rho)$ の非静電部分, $\tilde{C}(r; \rho) = C(r; \rho) + Ze^2/r k_B T$, の Fourier 変換 $\tilde{C}(q; \rho)$ の長波長部分と関係している。あるいは, 小さな q に対する $\tilde{C}(q; \rho)$ の展開式

$$\tilde{C}(q; \rho) = \tilde{C}(q=0; \rho) + \alpha(p) q^2 + \dots \quad (14)$$

の q^2 の係数として与えられる。この $\alpha(\cdot)$ は, OCP の $C(r; \rho)$ をモデル化することによって求めることができる。

(iii) $v_{ps}(r)$ には Ashcroft のモデルポテンシャルを採用する。この

$v_{ps}(r)$ に対しては、 $w(r)$ は次のように与えられる。

$$w(r) = \begin{cases} ze^2/r & , r < r_c \\ 0 & , r > r_c \end{cases} \quad (15)$$

以上の近似を用いて行った計算結果は表に示してある。(12)式の $g_i^{(0)}(p)$ は液体の OCP ($\Gamma \lesssim 170$) に対する結果であり、OCP は $\Gamma \approx 170$ で液相から固相へ転移する。このため、 Γ が 170 よりかなり大きい場合は、上の (ii) で述べた結果は使えない。融点近傍で、 Γ が 170 よりあまり大きくないのはアルカリ金属 (Li は除く) だけであるから、計算はこれらの金属に限定した。これらのアルカリ金属に対しても、 Γ は 170 を超えるが、OCP は過冷却状態にあると考えると、(ii) の結果はそのまま使ってもよいであろう。計算結果の要約は次の通りである。

(i) M, L は非常に小さく、それはイオニ殻の半径程度の大さである。従って、融点近傍では、表面緩和はかなり小さいことになる。

(ii) 表面の静電障壁、 $\Delta\phi = \phi(\infty) - \phi(-\infty) = 4\pi m_i e^2 (L^2 - M^2)$ は、電子ガスモデルに対する結果¹⁾にくらべて数倍大きい。したがって、液体金属の仕事関数を決める機構は、固体の場合とかなり異なることが期待される。

(iii) 表面張力の理論値 γ_{th} は実験値 γ_{exp} にくらべて二倍程度大きい。簡単な理論の割には満足できる結果であろう。ここでは、

表1. 融点 (T_m) における液体金属の表面電荷構造 (9) 式の M, L), 静電障壁 $\Delta\phi$, および
表面張力とその成分に対する計算結果.

Metal	T_m (K)	γ_c (a.u.)	Γ	M (a.u.)	L (a.u.)	$\Delta\phi$ (eV)	σ_i	σ_e	σ_{es} (dynes/cm)	σ_{ps}	γ_{th}	$\gamma_{exp}^{a)}$
Na	371	1.70	210	1.23	1.74	1.87	722	93	31	-427	419	191
		1.67		1.21	1.71	1.80	718	93	29	-405	435	
K	337	2.25	187	1.50	1.99	1.11	376	87	9	-243	229	115
		2.12		1.40	1.84	0.92	367	83	7	-201	256	
Rb	312	2.45	188	1.60	2.08	0.92	306	79	6	-202	189	85
		2.12		1.38	1.71	0.53	293	69	2	-127	237	
Cs	302	2.67	181	1.69	2.14	0.78	243	69	4	-162	154	70
		2.16		1.41	1.59	0.23	232	56	1	-83	206	

a) B.C. Allen, Liquid Metals: Chemistry and Physics ed. S. Z. Beor (New York:
Marcell Dekker, 1972) p161

$v_{ps}(r)$ の一次までしか考慮しなかったが、 γ の値に対しては v_{ps} の二次、すなわち screening の効果が重要であることはわかって³⁾いる。この効果を考慮した計算は現在進行中である。

§4. まとめ

以上、液体金属表面の物性を第一原理から計算する理論を紹介したが、このような簡単な計算でも、最近の不均一電子ガスおよび OCP の理論の進歩によって初めて可能になった。本理論の特徴は、OCP 理論を液体金属表面に初めて応用し、電子とイオンを同等に、しかも self-consistent に扱っている点にある。このような扱いは、表面緩和およびそれに密接に関連した仕事関数等の物性を議論するためには不可欠である。採用した近似 (v_{ps} の一次、密度勾配展開等) の妥当性は、今後の検討を待たねばならないが、基本的な方法は、一層興味深い液体金属合金の表面物性 (表面分離等) の解明の基礎となることが期待される。

参考文献

- 1) N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B 1 4555 (1970)
- 2) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, J. Chem. Phys. 17 338 (1949);
D. G. Triezenberg and R. Zwanzig, Phys. Rev. Lett. 28 1185 (1972)
- 3) M. Hasegawa and M. Watabe, J. Phys. F: Metal Phys. 11 L173 (1981); J. Phys. C: Solid St. Phys. (to be published)
- 4) 詳細な内容は、R. Evans and M. Hasegawa, J. Phys. C: Solid St. Phys. (to be published)
- 5) W. L. Slattery et al, Phys. Rev. A 21 2087 (1980)